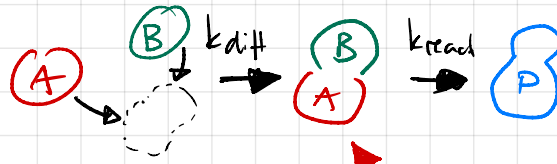
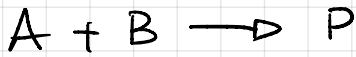


Diffusion des réactifs

→ pour molécularité > 1 : rencontre entre réactifs

réact bimoléculaire



Étapes :

- 1) $A + B \xrightarrow{k_{diff}} \{A \dots B\}$ diffusion, rencontre
- 2) $\{A \dots B\} \xrightarrow{k_{react}} P$ réaction

$\{A \dots B\}$ complexe de rencontre

si étape de diffusion est cinétiquement déterminante

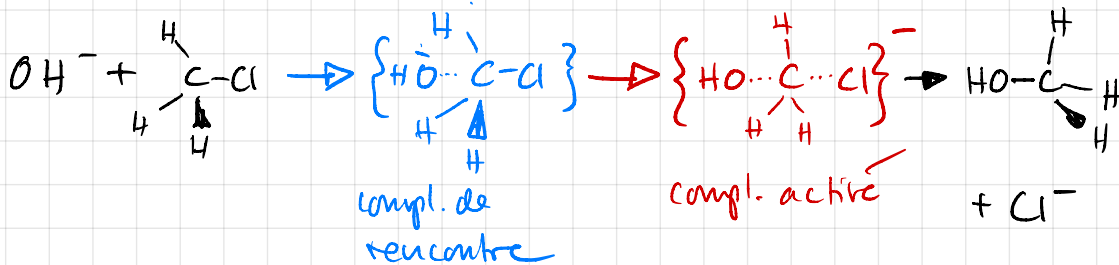
$$\hookrightarrow k_{diff} \ll k_{react}$$

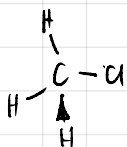
loi de vitesse

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k_{diff} [A][B]$$

k_{diff} : constante de vitesse de diffusion
 $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

le complexe activé (configuration nucléaire)



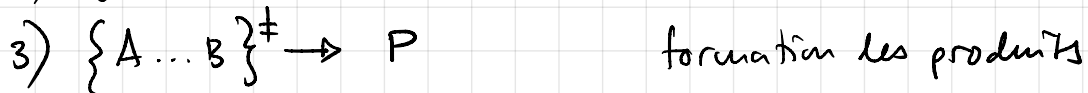
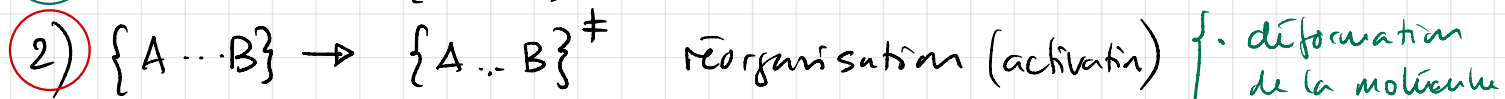
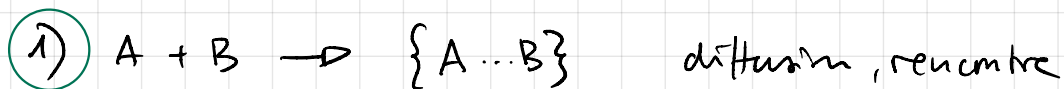
→ réalité :  vibration en permanence

si : • vibration est assez forte (température)
• OH^- arrive au bon moment

→ réaction possible

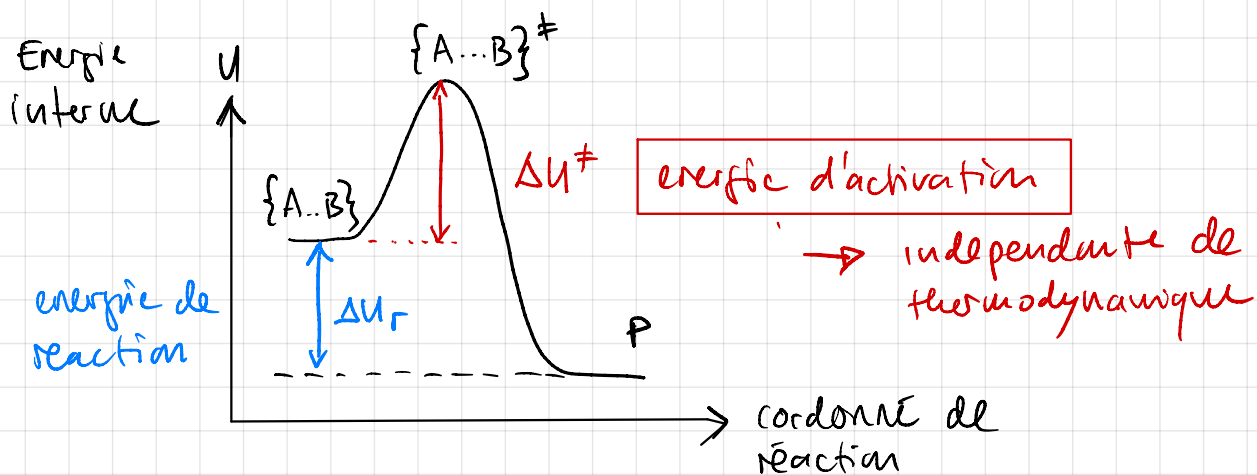
↑ amplitude!

complexe activé : après réorganisation



étape plus lente $\rightarrow$ cinétiquement déterminante

L'énergie d'activation



$\Delta U^\ddagger$ énergie pour surmonter la barrière d'activation

Loi de Boltzmann

$$p = e^{-U/k_B T} / \underbrace{\left(\sum_i e^{-U_i/k_B T} \right)}$$

fonction de partition

U_i : énergie de tous les états du système

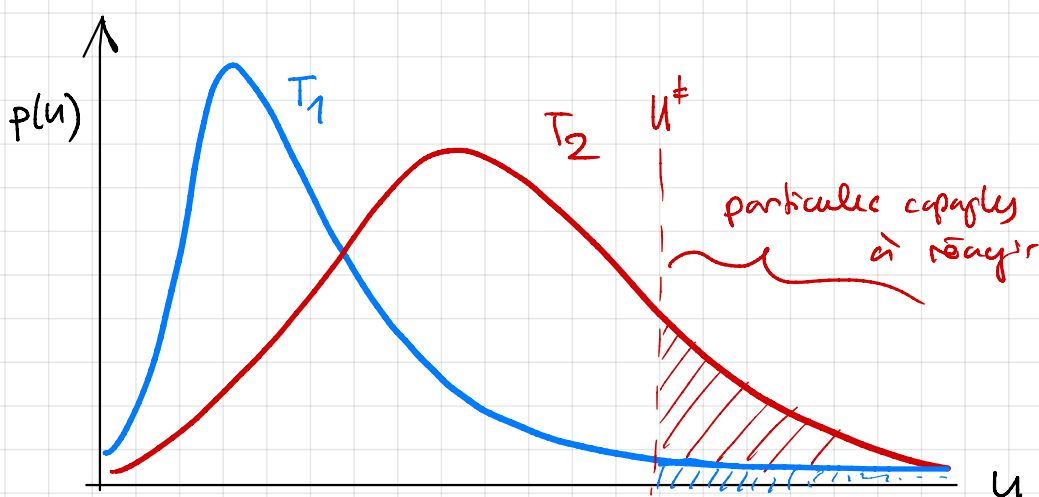
comparer deux états U_1, U_2 @ temp T

$$P_2/P_1 = e^{-(U_2 - U_1)/k_B T}$$

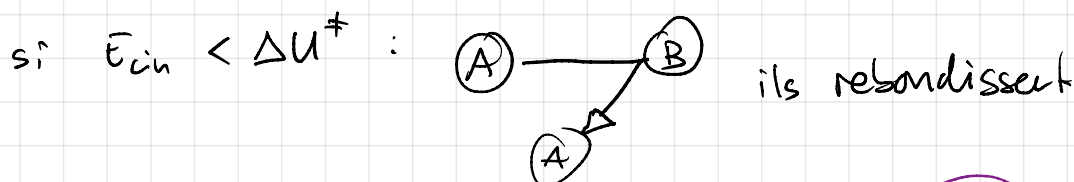
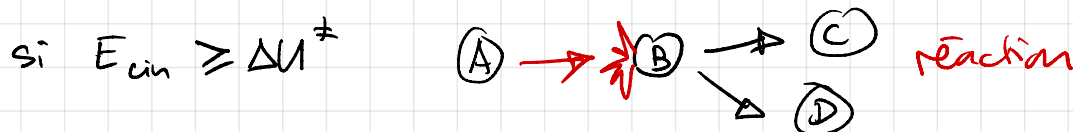
→ complexe activé : $P_2/P_1 = e^{-\Delta U^\ddagger/k_B T}$

augmente avec température

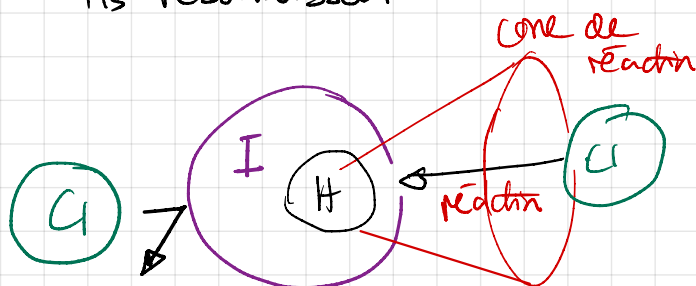
fonction de distribution



pour petites particules : $U \rightarrow E_{\text{cin}}$



pour particules plus grandes :



probabilité pour particule d'avoir énergie U

il faut :

- bonne énergie
- bonne direction

Loi de Arrhenius relie k et $\Delta U^\ddagger$:

$$k = A \cdot e^{-\Delta U^\ddagger / RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta U^\ddagger}{RT}$$

A : facteur de fréquence ou pré-exponentiel

$k_{diff} \rightarrow A$
pour react. bimol.

Valeurs de $\Delta U^\ddagger$: entre 0 kJ/mol — 400 kJ/mol

$\nearrow$ pour cert. react radicalaires (ex. réactions en chaîne)

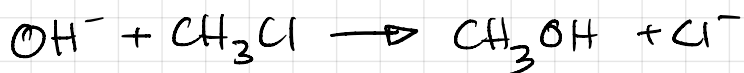
Valeurs de A :

10^{12} s^{-1} — 10^{17} s^{-1} pour react unimoléculaires

$10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ — $5 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour bimol.

limité par k_{diff} .

Exemple



$\Delta U^\ddagger = 100 \text{ kJ/mol}$ $\rightarrow$ déformation de CH_3Cl

$$A = \underline{4 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

Dépendance de la température

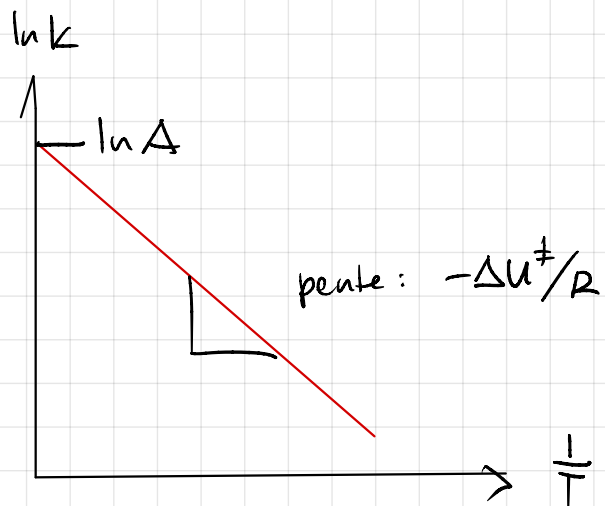
$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta U^\ddagger}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{dépendance de la temp.}$$

augmentation de temps

$$T_1 \rightarrow T_2$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$= \frac{\Delta U^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



si $\Delta U^\ddagger = 100 \text{ kJ/mol}$:

$T = 298 \text{ K} \rightarrow 303 \text{ K}$: k double

$T = 25^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}$: $k \times 3,4 \cdot 10^3$

eau bouillante

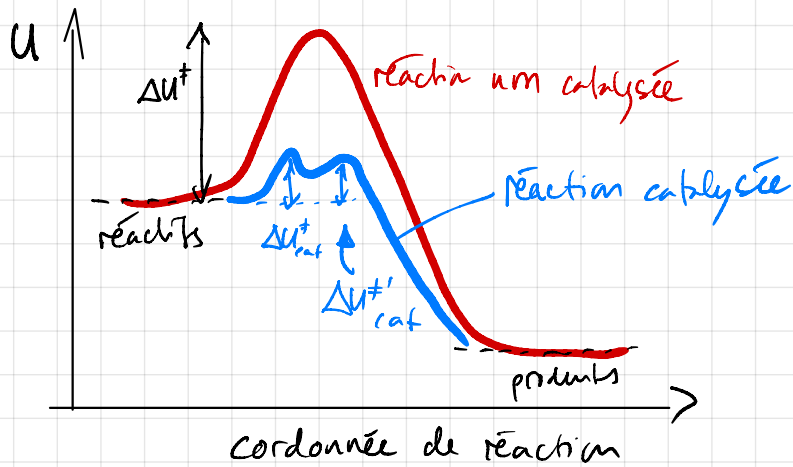
$T = 25^\circ\text{C} \rightarrow -18^\circ\text{C}$: $k / 1000$

congélateur

$\rightarrow$ tableau sur slide : constants de vitesse
Energies d'activation

Catalyse

- catalyseur :
- accroît la vitesse d'une réaction
 - est pas consommé
 - offre une autre voie avec une $\Delta U^\ddagger$ inférieure



catalyseur homogène : dans la même phase p.ex. dissout dans l'eau

hétérogène : dans une autre phase

e.g. solide

↙
surface : adsorption des réactifs.

Catalyse homogène

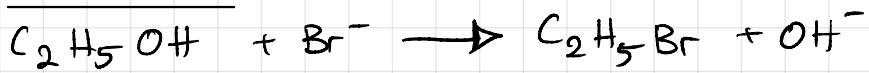
p.ex. catalyse acide

Acide :

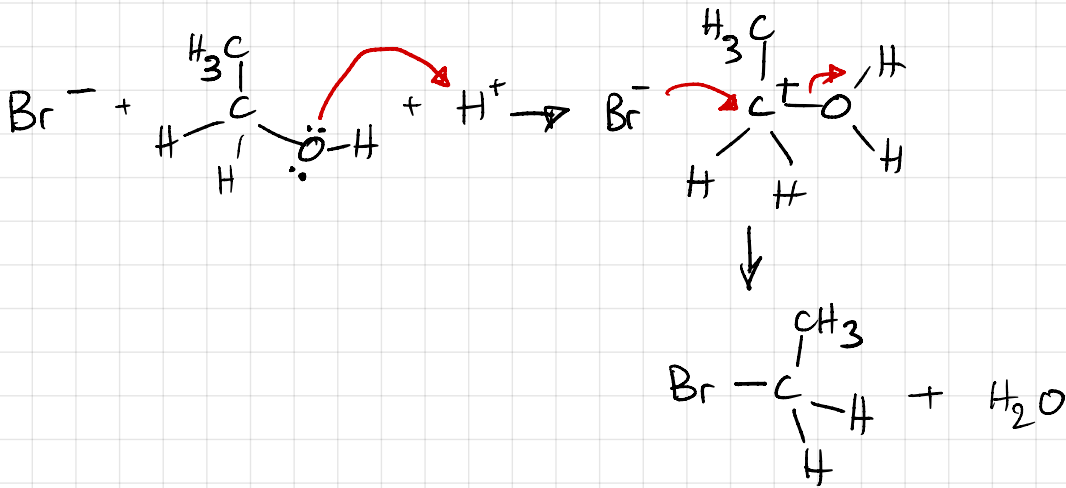
- se lie a site basique
- H^+
- acide de Lewis

→ déforme l'arrangement des électrons

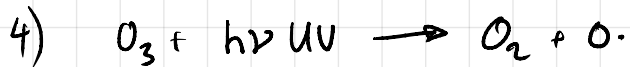
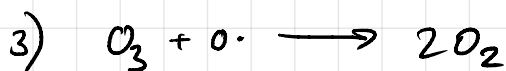
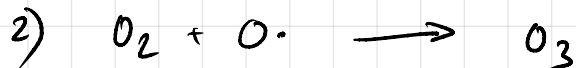
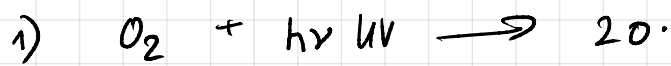
Réaction:



catalysé par H^+



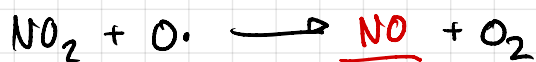
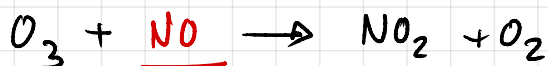
Décomposition d'ozone



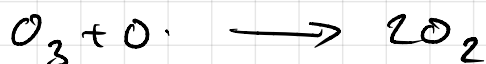
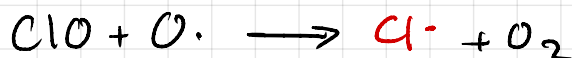
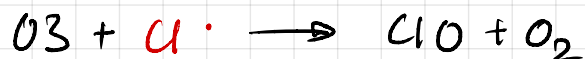
conc. stationnaire
dans l'atmosphère

~ à 27 km

Pollution



NO : catalyseur



Cl $\cdot$: catalyseur

origine : CFCs, fréons

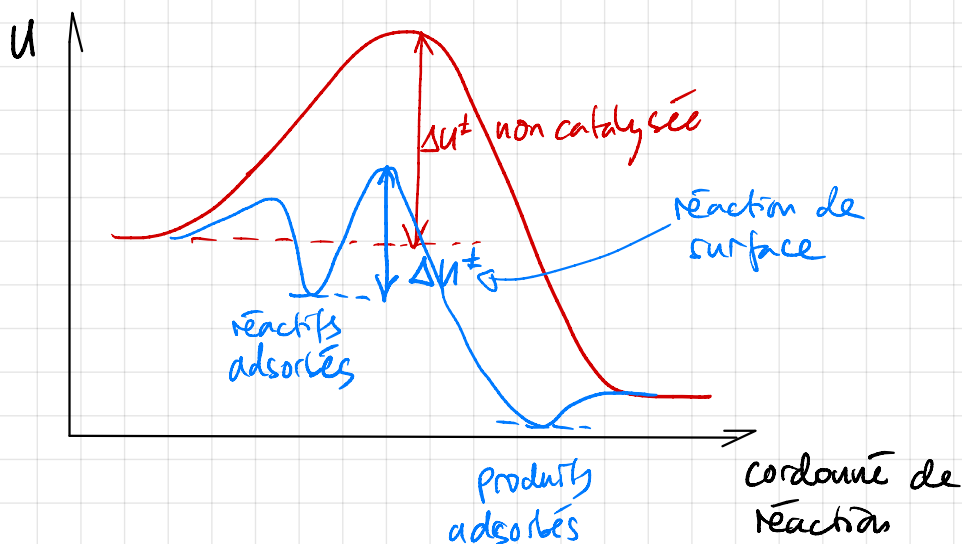
hydrocarbures fluoro-chlorés
interdits depuis 1987

$\Rightarrow$ slides !

Catalyse hétérogène

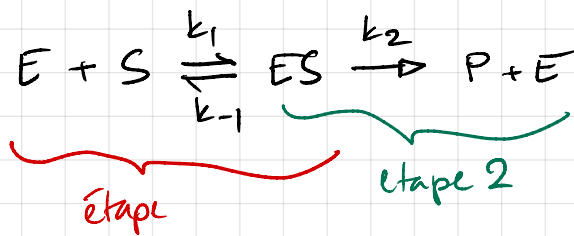
réactifs $\rightarrow$ adsorbé à la surface

liaisons avec surface

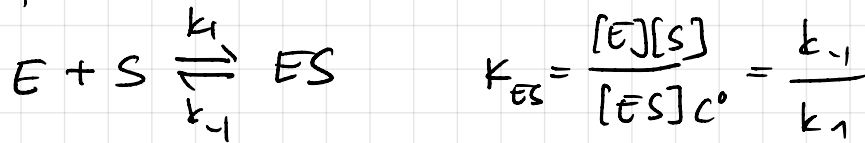


$\Rightarrow$ slides

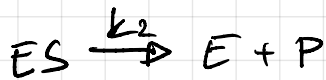
Réactions enzymatiques



① formation d'un complexe entre S et E



② réaction



Vitesse de la réaction

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [ES] = \frac{k_2}{K_{ES} \cdot C^0} \cdot [E][S]$$

Approximations :

$[ES]$: cste **état stationnaire**

→ vitesse de formation = vitesse de disparition

$$\frac{d[ES]}{dt} = \underbrace{k_1 [E][S]}_{\text{formation [ES]}} - \underbrace{k_{-1} [ES] - k_2 [ES]}_{\text{disparition [ES]}} = 0$$

$$k_1 [E][S] = (k_{-1} + k_2) [ES] \quad [E][S] = K_M [ES]$$

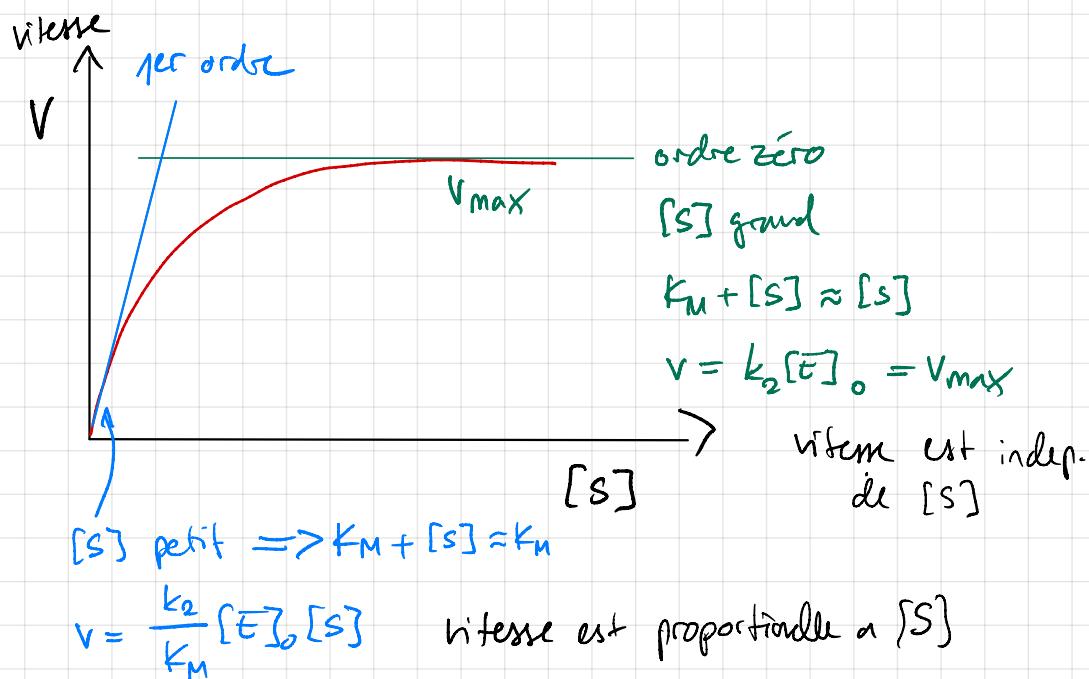
$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

constante de Michaelis.

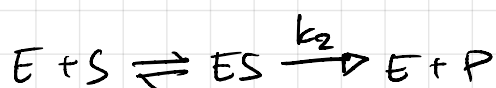
avec $E_0 = [ES] + [E]$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{[E]_0 \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

vitesse : $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} = \frac{v_{max}[S]}{K_M + [S]}$



Efficacité catalytique des enzymes



$$k_{cat} = k_2 = \frac{v_{max}}{[E]_0}$$

constante catalytique

Nb. des cycles catalytiques par seconde

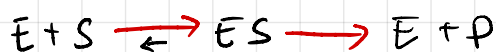
const. de vitesse de 1er ordre

efficacité catalytique E :

$$E = k_{cat} / K_M = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2}$$

efficacité max. si

$$k_2 \gg k_{-1}$$



→ catalase : $E = 4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

cinétique contrôlée par diffusion see slide.